

TOMASZ LISTOŚ, WITOLD KURAN

Politechnika Warszawska

Wydział Chemiczny

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Badania nad syntezą oligomerycznych węglanów silenowych — reakcje modelowe

STUDIES ON SYNTHESIS OF SILYLENE CARBONATE OLIGOMERS — MODEL REACTIONS

Summary — New oligomeric silylene carbonates were synthesized by condensing mono- and bifunctional silicon-compounds including trimethylchlorosilane, dimethyldichlorosilane and diphenyldichlorosilane with potassium *tert*-butoxide. The resulting model oligomers were found to be highly labile at room temperature; they decomposed with evolution of CO₂ and could not be isolated from the reaction mixtures. IR, ¹H and ¹³C NMR spectra run in tetrahydrofuran as solvent were used to characterize the oligomers and to suggest their chemical structures (Table 1).

Key words: carbonate-silicon oligomers, model syntheses, chemical structure.

Badania reakcji różnych związków krzemu z pochodnymi kwasu węglowego doprowadziły do rozwoju preparatywnych metod otrzymywania trwałych połączeń pomiędzy grupą węglanową i atomem krzemu [1, 2]. Spośród otrzymywanych w ten sposób pochodnych największe zainteresowanie wzbudziły reakcje alkilowęglanów metali alkalicznych z monofunkcyjnymi silanami albo siloksanami takimi jak chlorotrialkilosilan [3] lub chloropentaalkilodisiloksan [4]; reakcje te prowadziły do odpowiednich pochodnych alkoksykarbonyloksykrzemowych.

Doniesienia literaturowe wskazują, że obok wspomnianych alkilowęglanów krzemowych, stosunkowo łatwo można otrzymać małowcząsteczkowe związki silyloksykarbonyloksykrzemowe, które powstają w reakcji z udziałem monofunkcyjnych silanów; dotyczy to np. reakcji trialkilosililowęglanów metali alkalicznych z chlorotrialkilosilanem [5, 6] lub trialkilochlorosilanów z węglanami dialkilowymi [7].

W literaturze nie zostały dotychczas opisane związki krzemu, które zawierałyby fragmenty oksykarbonyloksy-sililen-oksykarbonyloksylowe, tj. powtarzalne jednostki węglanowo-krzemowe, natomiast stosunkowo łatwo otrzymuje się oligomeryczne węglany alkilenów zawierające powtarzalne jednostki alkilen-oksykarbonyloksylowe [8, 9]. Zatem, synteza oligomerów węglanowo-krzemowych budzi duże zainteresowanie w aspekcie opracowania dogodnej metody syntezy nie tylko nowych, ale również łatwo degradowalnych poliwęglanów.

W artykule przedstawiliśmy wyniki badań reakcji

modelowych przebiegających z udziałem mono- i difunkcyjnych związków krzemu w obecności ditlenku węgla, które to reakcje prowadziłyby do otrzymania związków zawierających atom krzemu połączony z dwiema grupami węglanowymi (oksykarbonyloksyloowymi).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Wszystkie odczynniki i rozpuszczalniki oczyszczano i przechowywano w atmosferze gazu obojętnego zgodnie z powszechnie stosowanymi procedurami.

Difenylosilanodiolan disodowy [Ph₂Si(ONa)₂] otrzymano w reakcji difenylosilanodiolu (firmy Aldrich) z wodorkiem sodu (firmy Aldrich) w tetrahydrofuranie jako rozpuszczalniku według metody opisanej w literaturze [5]. Roztwór Ph₂Si(ONa)₂ w 70 cm³ tetrahydrofuranu nasycano bezwodnym CO₂ w ciągu 30 min w temp. -10°C. Do tak otrzymanej suspensji disodowego węglanu difenylosililenu {Ph₂Si[OC(O)ONa]₂} powoli wkroplono roztwór chlorotrimetylosilanu (firmy Aldrich) w 10 cm³ tetrahydrofuranu. Zaobserwowano zanik suspensji i pojawienie się nierozpuszczalnego produktu (chlorku sodu), który odfiltrowano [5].

tert-Butanolan potasowy otrzymano w reakcji alkoholu *tert*-butylowego (firmy Fluka AG) z metalicznym potasem według powszechnie znanej procedury. *tert*-Butanolan potasowy w 70 cm³ tetrahydrofuranu poddano reakcji z bezwodnym CO₂. Następnie do otrzymanego żelu *tert*-butylowęglanu potasu wkroplono

T a b e l a 1. Reakcje kondensacji mono- i difunkcyjnych związków krzemu w obecności ditlenku węgla^{a)}
 T a b l e 1. Condensation reactions of mono- and bifunctional silicon-compounds in the presence of carbon dioxide^{a)}

Lp.	Reagenty	Warunki reakcji		Produkty reakcji i wyniki ich analizy			
		czas, h	temp. °C	budowa chemiczna	IR, cm ⁻¹	¹ H-NMR, ppm	¹³ C-NMR ppm
1	Ph ₂ Si(ONa) ₂ /CO ₂ /Me ₃ SiCl (1:2:2)	24	-25	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad \\ (\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p style="text-align: center;">A C B</p> $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ (\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C} \end{array}$ <p style="text-align: center;">A C A</p>	1720, 1695 (C=O); 940—840 (Si-O-Si)	7,58—7,22 (H _{A,r}); 1,48—1,25 (A); 0,31—0,05 (B)	149,68 (C)
2	Me ₃ COK/CO ₂ /Me ₂ SiCl ₂ (2:2:1)	1,5	-10	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1760, 1720 (C=O) ^{b)}		
3	Me ₃ COK/CO ₂ /Ph ₂ SiCl ₂ (2:2:1)	24	25	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p style="text-align: center;">A D C E B</p> $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C} \end{array}$ <p style="text-align: center;">A D C D A</p>	1760, 1720 (C=O); 980—900 (Si-O-C)	7,68—7,25 (H _{A,r}); 1,40—1,30 (A); 1,28—1,20 (B)	149,64 (C); 67,75 (D); 82,14 (E)
4	Me ₃ COK/CO ₂ /Ph ₂ SiCl ₂ (2:2:1)	24	25	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1755, 1720 (C=O)		
5	Ph ₂ Si(ONa) ₂ /CO ₂ / Ph ₂ SiCl ₂ /Me ₃ SiCl ^{c)} (4:4:3:2)	48	25	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad \quad \\ (\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p style="text-align: center;">B E C E C</p> $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \parallel \quad \\ (\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Si}- \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p style="text-align: center;">C C E C</p> $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad \quad \parallel \quad \\ (\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Si}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{A} \quad \text{D} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{D} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p style="text-align: center;">A D C D C</p>	1755, 1725 (C=O); 950—840 (Si-O-Si)	7,70—7,00 (H _{A,r}); 2,50—2,15 (A); 1,27—0,89 (B); 0,15—0,03 (C)	149,69 (D); 149,42 (E)

^{a)} Warunki reakcji: dichlorodifenylosilan (Ph₂SiCl₂) — 10 mmoli (2,53 g), dichlorodimetylosilan (Me₂SiCl₂) — 10 mmoli (1,29 g), difenylosilanodiolan sodu [Ph₂Si(ONa)₂] — 10 mmoli (2,60 g), chlorotrimetylosilan (Me₃SiCl) — 20 mmoli (2,17 g), bezwodny CO₂ przepuszczano w ciągu 30 min przez mieszaninę reakcyjną; ilość rozpuszczalnika (Lp. 1, 2, 3 i 5 — tetrahydrofuran, Lp. 4 — 1,2-epoksypropan) 80 cm³; Me₃COK = *tert*-butanolan potasu.

^{b)} Zanik pasma absorpcji grupy karbonylowej (po upływie 10—45 min).

^{c)} Ph₂Si(ONa)₂ — 8 mmoli (2,08 g), Ph₂SiCl₂ — 6 mmoli (1,52 g), Me₃SiCl — 4 mmole (0,44 g).

no powoli dichlorodifenylosilan w 10 cm³ tetrahydrofuranu, zgodnie ze sposobem postępowania opisanym w literaturze [3].

Produkty innych reakcji, które opisano w tabeli 1, otrzymano w podobny sposób. Stwierdzono, że związki zawierające jednostki oksykarbonyloksy-sili-

len-oksykarbonyloksylowe bardzo trudno wydzielić z mieszaniny poreakcyjnej, ponieważ w trakcie wyodrębniania metodą destylacji frakcyjnej ulegają pod wpływem ogrzewania rozkładowi z wydzieleniem CO₂.

Niektóre silileno- i alkilowęglany metali alkalicznych powstające w procesie nasycania ditlenkiem węgla od-

powiednich alkoholów i silanolów metali alkalicznych poddano działaniu metanolu nasyconego chlorowodorem. W wyniku kontrolowanej acydolizy tych związków, na podstawie ilości wydzielonego CO_2 , potwierdzono powstawanie odpowiednich węglanów sililenowych zawierających przy atomie krzemu dwie grupy węglanowe.

Produkty reakcji rozpuszczalne w tetrahydrofuranie scharakteryzowano metodami spektroskopii IR ("Spectord 80" firmy Carl Zeiss-Jena) oraz magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H - i ^{13}C -NMR (spektrometer "Varian VXR", 300 MHz; widma rejestrowano w CDCl_3 lub C_6D_6 w temperaturze pokojowej).

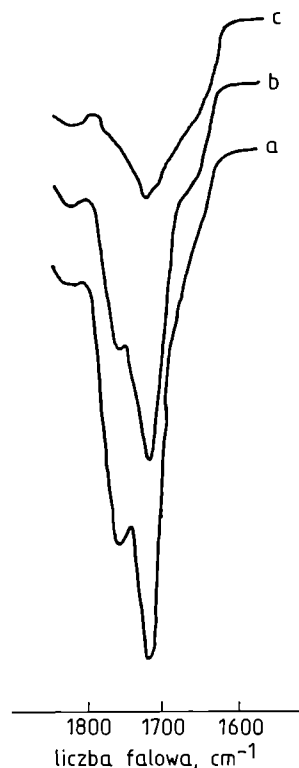
WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Zgodnie z tabelą 1, w produktach reakcji biegnącej w układzie $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{ONa})_2/\text{CO}_2/\text{Me}_3\text{SiCl}$ (Lp. 1) powstaje mieszanina związków zawierających jednostki sililoksy-karbonyloksy-sililen-oksylowe lub sililoksy-karbonyloksy-sililen-oksykarbonyloksylowe. Istnienie dwóch grup oksykarbonyloksylowych przy tym samym atomie krzemu w związku $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}(\text{O})\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OC}(\text{O})\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ potwierdziliśmy na podstawie pomiaru ilości CO_2 wydzielonego w reakcji kontrolowanej acydolizy. Ilość ta wskazuje, że proponowane w tabeli 1 produkty reakcji tworzą się w stosunku molowym odpowiednio 3:1. Natomiast w przypadku reakcji prowadzonej w układzie $\text{Me}_3\text{COK}/\text{CO}_2/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ (Lp. 2) stwierdziliśmy, że stosunek jednostek alkilo-oksykarbonyloksy-sililen-oksylowych do jednostek alkilo-oksykarbonyloksy-sililen-oksykarbonyloksylowych był mniejszy niż 3:1. Jednak w tym przypadku obydwa produkty znacznie szybciej ulegały rozkładowi z wydzielaniem CO_2 niż w reakcji Lp. 1.

Badania spektroskopowe IR dotyczące zanikania sygnału grupy karbonylowej przy $\nu_{\text{C=O}} = 1760$ i 1720 cm^{-1} wskazują (rys. 1), że obydwa związki ulegają rozkładowi z szybkością ok. 18% mol. w ciągu 10 min, a po upływie 45 min prawie nie zawierają już ditlenku węgla. Z tego powodu związki te trudno wyodrębnić, nie mogą być więc one otrzymane i scharakteryzowane w stanie czystym.

Drganiami rozciągającym grupy karbonylowej w otrzymanych produktach odpowiadają w widmach IR dwa maksima — przy 1695 cm^{-1} i 1720 cm^{-1} (rys. 2), podobnie jak w przypadku innych węglanów opisanych w literaturze [2, 3].

W widmie ^{13}C -NMR badanych związków stwierdziliśmy obecność sygnału przy $\delta = 149,68 \text{ ppm}$; może on być przypisany atomowi węgla w jednostkach węglanowo-sililenowych. Sygnał atomu węgla grupy karbonylowej w takiej jednostce jest przesunięty o ok. 5 ppm w kierunku pola o mniejszym natężeniu w porównaniu z położeniem odpowiedniego sygnału w jednostce węglanowo-alkilenowej. Fakt ten jest zgodny z danymi li-



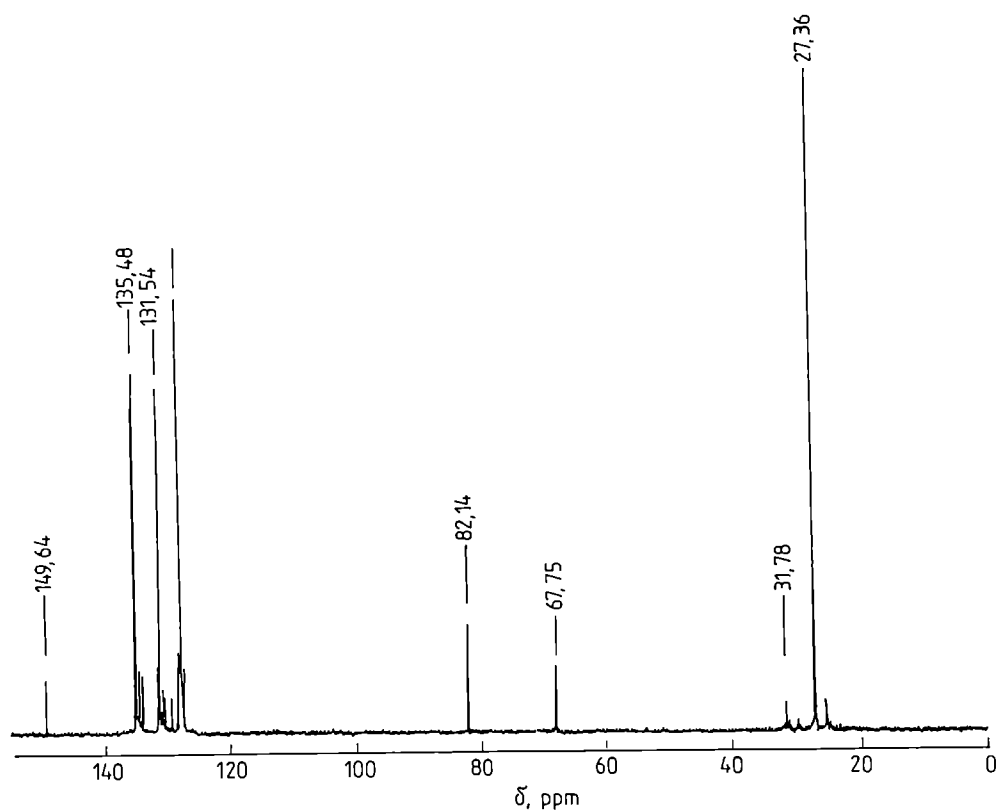
Rys. 1. Zanikanie pasma absorpcji wiązania grupy $\text{C}=\text{O}$ (1760 cm^{-1}) w modelu oligomeru krzemowo-węglowego otrzymanego w reakcji tert-BuOK , CO_2 i Me_2SiCl_2 (tabela 1, Lp. 2): a — bezpośrednio po zmieszaniu reagentów; b — po 10 min; c — po 45 min

Fig. 1. The $\text{C}=\text{O}$ absorption band (1760 cm^{-1}) which disappears in silylene carbonate oligomer produced by the reaction of potassium tert-butoxide (tert-BuOK) with dichlorodimethylsilane (Me_2SiCl_2) in the presence of CO_2 (see Table 1, Run No. 2, for reaction conditions): (a) immediately, (b) in 10 min, (c) in 45 min after the reactants had been mixed

teraturowymi dotyczącymi węglanów sililenowych otrzymywanych w reakcji odpowiednich związków monofunkcyjnych [5].

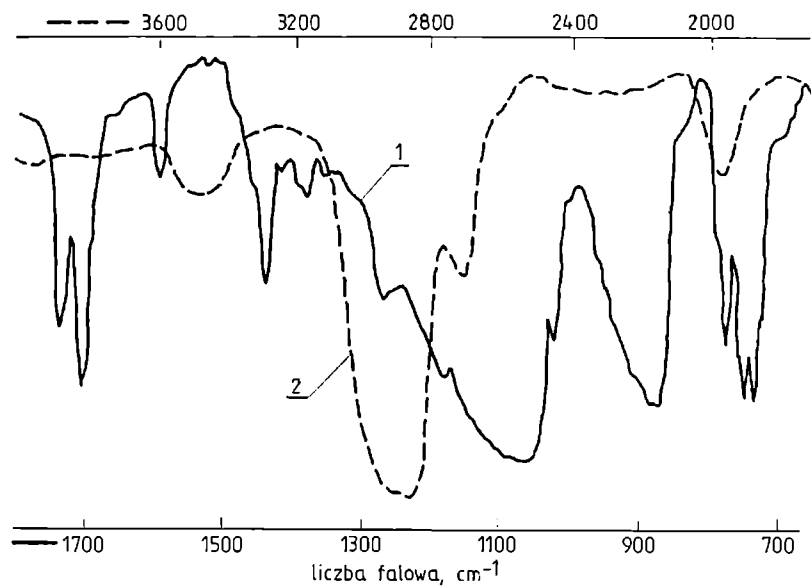
Widma ^1H -NMR omawianych produktów świadczą o obecności w nich dwóch rodzajów grup trimetylosililenowych, mianowicie grupy trimetylosilil-oksykarbonyloksylowej (A) i trimetylosilil-oksylowej (B), o przesunięciach chemicznych, odpowiednio, $\delta = 1,48$ – $1,25 \text{ ppm}$ (A) i $\delta = 0,31$ – $0,05 \text{ ppm}$ (B) (por. Lp. 1 w tabeli 1), których położenie jest również zgodne z danymi literaturowymi dotyczącymi związków o podobnej budowie, otrzymywanych na podstawie reagentów monofunkcyjnych [3, 5].

Wypada zauważyć, że stosunkowo stabilne produkty zawierające jednostki oksykarbonyloksy-sililenowe (o trwałości przekraczającej 1 dobę) powstają w reakcji prowadzonej w układzie $\text{Me}_3\text{COK}/\text{CO}_2/\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ w obecności tetrahydrofuranu jako rozpuszczalnika (tabela 1, Lp. 3); ich widmo ^{13}C -NMR ilustruje rys. 3. Związki powstające w tej reakcji zawierają jako dominujące jed-



Rys. 3. Widmo ^{13}C -NMR (rozpuszczalnik C_6D_6) produktu otrzymanego w reakcji tert-BuOK , CO_2 i Ph_2SiCl_2 (tabela 1, Lp. 3)

Fig. 3. The ^{13}C -NMR spectrum (in C_6D_6) of the product of reaction of tert-BuOK with Ph_2SiCl_2 and CO_2 (Table 1, Run No. 3)



Rys. 2. Widmo IR produktu otrzymanego w reakcji $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{ONa})_2$, CO_2 i Me_3SiCl (tabela 1, Lp. 1), rozpuszczalnik — tetrahydrofuran: 1 — zakres liczby falowej $2000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, 2 — zakres liczby falowej $3600\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$

Fig. 2. IR spectrum of the product of the reaction of $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{ONa})_2$, CO_2 and Me_3SiCl (Table 1, Run No. 1), run in tetrahydrofuran as solvent over (1) $2000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ and (2) $3600\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$

nostki alkiloksykarbonylowo-sililen-oksyłowe. Podobne wyniki otrzymaliśmy w przypadku prowadzenia omawianej reakcji w 1,2-epoksypropanie jako środowisku reakcyjnym (tabela 1, Lp. 4).

Zbadaliśmy również możliwości syntezy stabilnych oligomerów węglanowo-krzemowych w układzie $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{ONa})_2/\text{CO}_2/\text{Ph}_2\text{SiCl}_2/\text{Me}_3\text{SiCl}$ (tabela 1, Lp. 5). W reakcji tej powstają względnie stabilne produkty zawierające jednostki oksykarbonyloksy-sililen-oksykarbonyloksyłowe. Produkty te, przechowywane w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze pokojowej, po upływie 1 doby ulegają rozkładowi z całkowitym wydzieleniem CO_2 .

Na podstawie opisanych tu wstępnych badań przebiegu reakcji modelowych można stwierdzić, że istnieje możliwość syntezy nieopisanych w literaturze względnie stabilnych oligo(węglanów krzemowych) zawierających powtarzalne jednostki oksykarbonyloksy-sililen-oksykarbonyloksyłowe, chociaż, jak stwierdziliśmy, związki tego typu bardzo łatwo ulegają rozkładowi z wydzieleniem ditlenku węgla.

LITERATURA

1. Mironov V. F.: "Silicon-containing derivatives of carbonic acid", Proceedings of the 5th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Karlsruhe, 1978, str. 375.
2. Sheludyakov V. D., Mironov V. F.: *Usp. Khim.* 1977, **46**, 2203.
3. Yamamoto Y., Tarbell D. S.: *J. Org. Chem.* 1971, **36**, 2954.
4. Razuvaev G. A., Semenov V. V., Brevnova T. N., Kornev A. N.: *Zh. Obshch. Khim.* 1984, **54**, 1812.
5. Yamamoto Y., Tarbell D. S., Fehlner J. F., Pope B. M.: *J. Org. Chem.* 1973, **38**, 2521.
6. Mironov V. F., Sheludyakov V. D., Khatuntsev G. D.: *Zh. Obshch. Khim.* 1972, **42**, 2118.
7. Jacques M. P., Calas D. R., Fainnet E.: *J. Organomet. Chem.* 1972, **38**, 267.
8. Rokicki A., Kuran W.: *J. Macromol. Sci.-Rev.* 1981, **C21**, 135.
9. Kuran W.: *Prog. Polym. Sci.* 1998, **23**, 919.

Otrzymano 15 VI 1999 r.

KALENDARZ IMPREZ

c.d. ze str 602

10—13 października 2000 r. Nicea, Francja. Sixth CONMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete.

Organizatorzy: Canada Centre for Mineral and Energy Technology, Natural Resources, Ottawa, Canada + ACI — American Concrete Institute, Farmington Hills, USA + Institute for Research National Research Council, Ottawa, Canada + INSA — Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, France.

Lokalizacja i informacja: Plaza Concorde Hotel, Nicea, Francja. Tel.: +33-4-9316-7575, fax: +33-4-9316-1175.

8—10 listopada 2000 r. Wiedeń, Austria. 2nd International Symposium on Food-Ensuring the Safety and Quality of Food.

Informacje: Dr. L. Contor, ILSI Europe, 83, Avenue E. Mounier, Box 6, B-1200 Brussels, Belgium. Tel.: +32-2-7620044, fax: +32-2-7710014; e-mail: laura@ilsieurope.be.

13—14 listopada 2000 r. Kopenhaga, Dania. New Conference From Rapra Technology — "Polymers in Mass Transit".

Tematyka: zastosowanie polimerów we wszelkich typach środków masowej komunikacji (drogowej, kolejowej, powietrznej itp.).

Organizatorzy: Radisson SAS Royal Hotel, Kopenhaga.

Informacje: Rapra Technology Ltd., Shawbury, Shrewbury, Shropshire, SY4 4NR. Tel.: +44(0) 1939 250383, fax: +44 (0) 1939 251118; Mrs Janine Kitson; e-mail: jkitson@rapra.net.

29 listopada — 2 grudnia 2000 r. Frankfurt/Main, Niemcy. EuroMold 2000 — World Fair for Moldmaking and Tooling, Design and Application Development.

Organizator: Demat Exposition Managing, Frankfurt/Main.

Informacje: Exhibition Management EuroMold 2000, DEMAT Exposition Management, Mrs. Diana Schnabel. D-60041 Frankfurt am Main, Germany. Tel.: (0) 69/27 40 03 0, (0) 69/23 43 31, fax: (0) 69/25 30 71; e-mail: euro-mold(@)aol.com.

4—7 kwietnia 2001 r. Osaka, Japonia. Wystawa — Targi "Plastics Technology Exhibition Osaka 2001 — Platex 2001".

Organizatorzy: Association of Japan Plastics Machinery + Japan Society of Plastics Technology.

Informacje: Platex Management Office, 12 F Kasumigaseki Bldg, 3-2-5, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-6012, Japan. Tel.: +81-3-3503-7621, fax: +81-3-3503-7620; e-mail: platex@a-tex.co.jp.

c.d. na str 630